

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-196880

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl. C08L 27/12 C08K 5/521

(21)Application number : 05-337092 (71)Applicant : AKISHIMA KAGAKU
KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.12.1993 (72)Inventor : GOTO FUMIO
HOSONO YASUO
ONO MICHINOBU

(54) FLUORORESIN COMPOSITION IMPROVED IN PROCESSABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluoro-resin composition improved in processability so that it can be formed into film or sheet by calendering, by incorporating an organophosphoric ester compound or its metal salt into a fluoro-resin.

CONSTITUTION: A fluoro-resin is mixed with an organophosphoric ester compound or its metal salt compound represented by the formula; $(R-O)_x-P(=O)-(O-M)_y$ [wherein R is a 4-24C alkyl or alkenyl group, or 4-24C alkyl, alkylaryl, arylalkyl and alkenyl groups with oxy(poly)ethylene (having a chain length of 1 to 100) intervening therebetween; M is H, an alkali metal, an alkaline earth metal, a zinc group metal, a 4-24C alkyl or alkenyl group, or 4-24C alkyl, alkylaryl, arylalkyl and alkenyl groups with oxy(poly)ethylene (having a chain length of 1 to 100) intervening therebetween; and x and y are each an integer of 1 to 2]. The amount of the organophosphoric ester compound or its metal salt compound to be mixed is preferably 0.01-3 pts.wt. based on 100 pts.wt. fluoro-resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196880

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 L 27/12

C 0 8 K 5/521

識別記号

K J M

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-337092

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000186810

昭島化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目7番14号

(72) 発明者 後藤 文男

東京都立川市上砂町3丁目16番11号

(72) 発明者 細野 康雄

東京都小平市学園東町2丁目4番17-1号

(72) 発明者 小野 理亘

東京都青梅市河辺町6丁目15番8号 シャ

トルアンジェ206号室

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

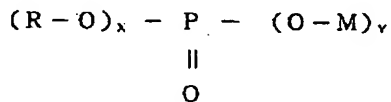
(54) 【発明の名称】 加工性を改善した含フッ素樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、含フッ素樹脂組成物をカレンダー加工でフィルムまたはシートに成形出来るように改善しようとするものである。

【構成】 含フッ素樹脂に、次の一般式

【化1】



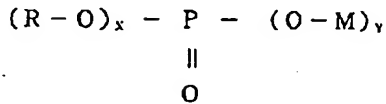
で示される有機りん酸エステル化合物または有機りん酸エステル金属塩化合物から選ばれた少なくとも一種以上を含有することを特徴とする。

1

〔特許請求の範囲〕

〔請求項 1〕 含フッ素樹脂に、次の一般式

〔化 1〕



〔式中、Rは炭素数4～24のアルキルまたはアルケニル基、オキシ（ポリ）エチレン（鎖長1～100）を介した炭素数4～24のアルキル、アルキルアリアル、アリアルアルキルおよびアルケニル基のいずれかの基であり、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛属、炭素数4～24のアルキル、アルケニル基、オキシ（ポリ）エチレン（鎖長1～100）を介した炭素数4～24のアルキル、アルキルアリアル、アリアルアルキルおよびアルケニル基のいずれかの基であり、xおよびyは1～2の整数を示す。〕で示される有機りん酸エステル化合物または有機りん酸エステル金属塩化合物から選ばれた少なくとも一種以上を含有したことを特徴とする加工性を改善した含フッ素樹脂組成物。

〔請求項 2〕 有機りん酸エステル化合物または有機りん酸エステル金属塩化合物の含有量が、含フッ素樹脂100重量部に対し0.01～3重量部であることを特徴とする請求項1記載の加工性を改善した含フッ素樹脂組成物。

〔請求項 3〕 一般式のRが、アルキル基で炭素数が8または13であるジ-2-エチルヘキシルりん酸エステルまたはジトリデシルりん酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の加工性を改善した含フッ素樹脂組成物。

〔請求項 4〕 一般式のRが、ポリオキシエチレンを介したアルキルまたはその金属塩であるトリデシルポリオキシエチレン（鎖長4～10、混合）りん酸エステルまたはデシルポリオキシエチレン（鎖長5～55、混合）りん酸エステルのマグネシウム塩であることを特徴とする請求項1記載の加工性を改善した含フッ素樹脂組成物。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕この発明は、加工性を改善した含フッ素樹脂組成物に関する。特に、含フッ素樹脂原料をカレンダー加工でフィルムまたはシートなどに容易に成形出来るように改善した含フッ素樹脂組成物に関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕熱可塑性の含フッ素樹脂組成物は、他のポリマー例えばポリオレフィン系エラストマーやポリ塩化ビニルなど同一の加工機で、しかも加工温度、成形時間などの成形条件もほぼ同一で成形できる。また含フッ素樹脂組成物の成形品は、耐熱性、耐候性、耐薬品性、電気特性などでも優れている。

2

〔0003〕しかしながら、含フッ素樹脂組成物は、熱成形加工時とくにカレンダー加工を行った場合、着色し或いはロール表面に粘着し、シートの商品価値を著しく低下させる欠点がある。このため、含フッ素樹脂のシート或いはフィルムの成形は、多くの場合、カレンダー加工でなく押出し加工で成形されるのが通常であった。しかしながら、生産性の上からこれをカレンダー加工で行うことが要望され、そのためにこれまでも含フッ素樹脂組成物の加工性を改善する種々の提案がなされていた。

〔0004〕例えば、特開昭54-43253号では含フッ素樹脂に有機亜りん酸エステルと無機りん酸を併用添加してその着色を防止する方法を、特開昭52-40558号および同54-154446号では成形時の加工性を改善するため、アクリルエラストマーを多量に用いる方法を、特開昭55-25413号、同64-70555号および特開平2-286734号では有機りん酸エステルを難燃剤としてそれぞれ配合する方法を、また特開昭62-54750号および同64-33147号では有機亜りん酸エステルを熱安定剤として用いる方法を、特開平1-285312号および同2-43267号では、フッ素含有有機りん酸エステルまたは有機りん酸エステルを押出成形加工時の加工助剤として添加する方法などをそれぞれ提案している。

〔0005〕しかしながら、これらの先行技術の多くは含フッ素樹脂に対して多量の添加剤を加えることで成形品の物性を改善するものであったり、或いは有機りん酸エステルまたは有機亜りん酸エステルを添加して加工性を改善するものでも、これによって熱成形加工としてカレンダー加工を可能とする技術ではなかった。

〔0006〕特に、従来公知の技術には、含フッ素樹脂をカレンダー加工でフィルムまたはシートに成形する場合、この樹脂の離型性、粘着性を改善するという技術の開示はなく、この問題は今なお未解決の問題として残されている。

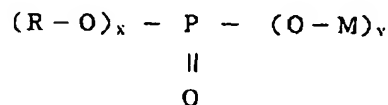
〔0007〕

〔発明が解決しようとする課題〕この発明は、含フッ素樹脂組成物をカレンダー加工でフィルムまたはシートに成形出来るように、その離型性、粘着性、着色などを改善しようとするものである。

〔0008〕

〔課題を解決するための手段〕この発明は、含フッ素樹脂に、次の一般式

〔化 2〕



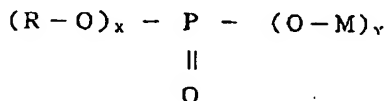
〔式中、Rは炭素数4～24のアルキルまたはアルケニル基、オキシ（ポリ）エチレン（鎖長1～100）を介した炭素数4～24のアルキル、アルキルアリアル、ア

リアルアルキルおよびアルケニル基のいずれかの基であり、Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛属、炭素数4～24のアルキル、アルケニル基、オキシ（ポリ）エチレン（鎖長1～100）を介した炭素数4～24のアルキル、アルキルアリール、アリールアルキルおよびアルケニル基のいずれかの基であり、xおよびyは1～2の整数を示す。]で示される有機りん酸エステル化合物または有機りん酸エステル金属塩化合物から選ばれた少なくとも一種以上を含有したことを特徴とする加工性を改善した含フッ素樹脂組成物（請求項1）、有機りん酸エステル化合物または有機りん酸エステル金属塩化合物の含有量が、含フッ素樹脂100重量部に対し0.01～3重量部であることを特徴とする請求項1記載の加工性を改善した含フッ素樹脂組成物（請求項2）、一般式のRが、アルキル基で炭素数が8または13であるジ-2-エチルヘキシルりん酸エステルまたはジトリデシルりん酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の加工性を改善した含フッ素樹脂組成物（請求項3）および一般式のRが、ポリオキシエチレンを介したアルキルまたはその金属塩であるトリデシルポリオキシエチレン（鎖長4～10、混合）りん酸エステルまたはデシルポリオキシエチレン（鎖長5～55、混合）りん酸エステルのマグネシウム塩であることを特徴とする請求項1記載の加工性を改善した含フッ素樹脂組成物（請求項4）である。以下にこれらの発明をさらに説明する。

〔0009〕請求項1の発明で用いる含フッ素樹脂は、熔融成形が可能なエラストマーで、例えばビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレンまたはテトラフルオロエチレンとの共重合体、パーフルオロアルキルビニルエーテルとテトラフルオロエチレンまたはビニリデンフルオライドとの共重合体、ビニリデンフルオライドとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体、ビニリデンフルオライドとクロロトリフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレンとテトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレン共重合体などである。

〔0010〕一般式

〔化3〕



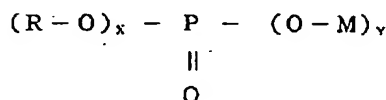
で示す有機りん酸エステルおよびこの金属塩化合物は、例えばモノ-2-エチルヘキシルりん酸エステル、ジ-2-エチルヘキシルりん酸エステル、モノ-2-エチルヘキシルりん酸エステルのバリウム、マグネシウムまたは亜鉛金属塩、モノイソデシルりん酸エステル、ジイソデシルりん酸エステル、モノイソデシルりん酸エステルのマグネシウムまたは亜鉛金属塩、モノトリデシルリン

酸エステル、ジトリデシルりん酸エステル、モノトリデシルりん酸エステルのナトリウム、カルシウム、マグネシウムまたは亜鉛金属塩、オクチルポリオキシエチレン（鎖長5～25、混合）りん酸エステルおよびこのマグネシウムまたは亜鉛金属塩、デシルポリオキシエチレン（鎖長5～55、混合）りん酸エステルおよびそのマグネシウムまたは亜鉛金属塩、ドデシルポリオキシエチレン（鎖長4～10、混合）りん酸エステル、トリデシルポリオキシエチレン（鎖長4～10、混合）りん酸エステルおよびそのマグネシウム金属塩、オクチルフェニルポリオキシエチレン（鎖長5～55、混合）りん酸エステルおよびそのマグネシウム金属塩、ノニルフェニルポリオキシエチレン（鎖長5～55、混合）りん酸エステル、ドデシルフェニルポリオキシエチレン（鎖長4～10、混合）りん酸エステルおよびそのマグネシウムまたは亜鉛金属塩などを挙げることができる。

〔0011〕請求項2は、有機りん酸エステルおよびその金属塩化合物の添加量を、含フッ素樹脂100重量部に対して0.01～3重量部に特定したものである。この添加量が0.01重量部未満では効果が少なく、またこれが3重量部を超えるとブルーム、ブリード性において好ましくない。そして、より好ましくは0.05～1重量部である。

〔0012〕請求項3の発明は、一般式

〔化4〕



で示すRがアルキル基で炭素数8のジ-2-エチルヘキシルりん酸エステルまたは炭素数13のジトリデシルりん酸エステルに特定したものである。

〔0013〕また請求項4の発明は、上記一般式のRがポリオキシエチレンを介したアルキル基またはその金属塩のトリデシルポリオキシエチレン（鎖長4～10、混合）りん酸エステルまたはデシルポリオキシエチレン（鎖長5～55、混合）りん酸エステルのマグネシウム塩に特定したものである。

〔0014〕本発明の含フッ素樹脂組成物は、含フッ素樹脂に上記の化合物を含有してその加工性を改善したものであるが、これにさらに下記の公知の添加剤、例えば受酸剤、金属石けん、酸化防止剤、紫外線吸収剤、その他を添加することが出来る。受酸剤としては、例えば酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの酸化物または水酸化物、合成ハイドロタルサイト、アルミナシリケートを主体とするA型、X型、Y型を有する合成ゼオライトなどの複塩などである。

〔0015〕金属石けんは、例えばナトリウム、マグネシウム、バリウムまたは亜鉛金属と、有機酸で炭素数が

6~22の飽和または不飽和カルボン酸、例えばオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、イソデカン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ペヘン酸などのカルボン酸との中性金属塩または塩基性金属塩である。

【0016】酸化防止剤としては、ヒンダートフェノールに代表され、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、さらには含イオウアルカン酸アルキルエステルであるジラウリルチオプロピオン酸エステル、ジステアリルチオジプロピオン酸エステルなどである。

【0017】紫外線吸収剤または光安定剤は、例えば2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールまたはヒンダートアミン系のコハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ]ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)イミノ}などである。

【0018】この発明の熱可塑性含フッ素樹脂組成物は、物性および加工性を損なわない限りその他の重合体または共重合体、例えば高重合ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、ブチルゴム、ニトリルゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリウレタンゴム、スチレン-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、メタアクリル酸エステル-ブタジエン-スチレンなどの重合体または共重合体をブレンドすることが出来る。

【0019】

【作用】この発明は、含フッ素樹脂組成物の中に上記一般式で示す特定の有機りん酸エステルまたはその金属塩化合物を含有することによって、加工時のプレートアウトを改善してシートの離型性を高めたものである。従って、これによって含フッ素樹脂組成物をカレンダー加工してもロール表面からフィルムまたはシートが容易に剥離でき、成形されるフィルムまたはシート表面の汚れ、表面平滑性の問題を解決できるようにしたものである。以下に、この発明の実施例をあげて更に説明する。

【0020】

【実施例】

(実施例1~8、比較例1~9)含フッ素樹脂組成物の成形品を得るために以下の配合物を用意した。

【0021】含フッ素樹脂(フッ素含有量67~70重量%のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体)100重量部、公知の添加剤である水酸化カルシウム4重量部、酸化マグネシウム2重量部およびステアリン酸ナトリウム0.5重量部を基本配合として用意した。これに表1(実施例1~8)に示す本発明で用いる有機りん酸エステルおよびその金属塩化合物、また表2(比較例1~9)に示すように比較例として公知の加工助剤を、それぞれ基本配合に添加して用意した。

【0022】この配合物のそれぞれを十分にブレンドし、以下の試験条件に設定したミキシングロールによって長時間ローリング試験(混練試験)を行った。このローリング中、5分経過毎にシートの試験片(30×30mm)を採取しその熱劣化による着色を調べた。

【0023】また、引き続きローリング操作を行い、シートのロールからの離型性(剥離性)およびロール表面に発生するプレート・アウト性を観察した。さらに、長時間の混練によりシートが架橋、劣化してロール表面上に粘着し始める時間も調べた。ロール電気誘導加熱式の変速テストロール機、155φ×380mm、ロール表面温度170℃、ロール間隔0.3mm、回転数前ロール22r.p.m.、後ロール20r.p.m.

なお、ブリード、ブルーム性はローリング試験における5分後に別採取したシート100×50mmを2分割して、以下の(イ)および(ロ)のブルームおよびブリード性について試験を行った。

【0024】(イ) 沸騰した湯水中にシート片を24時間浸漬して冷水になるまで放置し、このシートを取り出し、シート表面に吐出しているブルーム、ブリード現象を観察した。

【0025】(ロ) 温度70℃、湿度90%に設定した密閉恒温恒湿環境試験機の中に試験片を7日間放置した後に取り出した。このシートのブルーム、ブリード現象を観察した。

【0026】上記の結果を表3(実施例)および表4(比較例)に示した。なお、上記の試験結果は以下の基準で数値化して示した。シートの離型性(剥離性)、ロール上のプレート・アウト、ブルームおよびブリードについては7~1の段階で評価した。

【0027】7;非常に良い、6;良い、5;少し良い、4;普通、3;少し悪い、2;悪い、1;極めて悪い。

【0028】ローリング時、一定時間の着色度合は次の5~1の段階で評価した。5;無着色、4;微黄色、3;淡黄色、2;黄色、1;黄かっ色。

【0029】本発明の成分で一般式で示される有機りん酸エステルおよび有機りん酸エステルの金属塩化合物は、表1で以下のようにして示した。

【0030】

化合物-A ; ジ-2-エチルヘキシルりん酸エステル
 化合物-B ; ジトリデシルりん酸エステル
 化合物-C ; モノトリデシルりん酸エステルマグネシウム塩
 化合物-D ; モノイソデシルりん酸エステル亜鉛塩
 化合物-E ; デシルポリオキシエチレン (鎖長5~55、混合) りん酸エステル

* 化合物-F ; トリデシルポリオキシエチレン (鎖長4~10、混合) りん酸エステル
 化合物-G ; ノニルフェニルポリオキシエチレン (鎖長4~10、混合) りん酸エステル
 化合物-H ; デシルポリオキシエチレン (鎖長5~55、混合) りん酸エステルのマグネシウム塩
 * [表1]

本発明の一般式の化合物	1	2	3	4	5	6	7	8
化合物-A	0.2							
化合物-B		0.2						
化合物-C			0.2					
化合物-D				0.2				
化合物-E					0.2			
化合物-F						0.2		
化合物-G							0.2	
化合物-H								0.2

但し、数値は添加重量部

【表2】

公知の助剤 (溶剤その他)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
溶剤その他助剤無添加	—								
ステアリン酸		0.8							
マイクロワックス (融点77℃)			0.8						
トリフェニル亜リン酸 エステル				0.2					
ジフェニルデシルリン酸 エステル					0.2				
バリウム/亜鉛 (1:1) ステアリン酸塩						0.8			
ポリエチレンワックス (分子量4000)							0.8		
ハイドロタルサイト								0.2	
ブチル化ヒドロキシ トルエン (BHT)									0.3

【表3】

配合 No.		1	2	3	4	5	6	7	8
試験項目									
シートの離型性(剥離性)		6	6	6	7	7	7	7	7
シートの粘着開始時間(分)		30	32	20	23	45	45	45	40
プレート・アウト		6	6	7	7	7	7	7	6
着色度合	5分	5	5	5	5	5	5	5	5
	15分	4	4	4	4	5	5	5	5
(i) 湯水浸漬のブルーム、ブリード		6	6	6	6	7	7	7	7
(ii) 7日間放置のブルーム、ブリード		6	6	6	7	6	6	6	7

【表4】

20

配合 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
試験項目										
シートの離型性(剥離性)		1	2	2	2	2	2	2	1	1
シートの粘着開始時間(分)		3	6	7	7	4	6	4	3	3
プレート・アウト		3	4	3	4	4	3	3	3	3
着色度合	5分	-	5	5	5	-	5	-	-	-
	15分	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(i) 湯水浸漬のブルーム、ブリード		-	1	4	4	-	1	-	-	-
(ii) 7日間放置のブルーム、ブリード		-	1	4	4	-	1	-	-	-

表3の実施例1～8の結果から明らかなように、本発明のものはいずれも良好なシート離型性、プレート・アウトを示し、またシートの粘着開始時間も20～45分と長い。さらに、シートの着色、ブルーム、ブリードも良好な値を示している。これに対し、比較例のものはいずれも、離型性、プレート・アウト、粘着開始時間、着色、ブルーム、ブリードの全ての点で劣っていることがわかる。

【0031】

【発明の効果】本発明は、有機りん酸エステルとして一般式が上記のものでしかも置換基RおよびMを上述の如く特定したので、プレートアウトが改善されて離型性を高めた含フッ素樹脂組成物とすることが出来るようになった。従って、本発明の含フッ素樹脂組成物によれば、カレンダー加工してもロール表面からフィルムまたはシートが容易に剥離できて表面平滑で良好なフィルムが得られるようになった。